

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-019656

(43)Date of publication of application : 28.01.1986

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
// G11B 7/24
(C08L 69/00
C08L 25:08)

(21)Application number : 59-141138

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.07.1984

(72)Inventor : HASUO MASAYOSHI
MUKAI SEIICHI
URABE HIROSHI
YOSHIDA SEIJI
NUKII MASAHIRO

(54) AROMATIC POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A resin composition which can be used as a molding material for moldings having excellent transparency and especially small optical distortion, and is made by mixing an aromatic polycarbonate and a specified styrene copolymer in specified proportions.

CONSTITUTION: The titled composition made by mixing uniformly 50W95wt% aromatic polycarbonate and 50W5wt% styrene resin containing one or more comonomers selected from among unsaturated mono- and dicarboxylic acids and their derivatives. The molding made by using this composition as molding material has good mechanical characteristics, especially good toughness, excellent transparency, and especially small optical distortion even under very mild molding conditions; therefore, it is of industrial value for use in optical instruments, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-19656

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 L 69/00識別記号 庁内整理番号
8118-4J※

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-141138

⑰ 出 願 昭59(1984)7月7日

⑱ 発 明 者 蓮 尾 雅 好 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内⑲ 発 明 者 向 井 誠 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内⑳ 発 明 者 浦 部 宏 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内㉑ 発 明 者 吉 田 清 次 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 恒郎

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族ポリカーボネート50～95重量部と、
不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらの誘
導体からなる群から選ばれた一種又は二種以上
を共重合成分とするステレン系樹脂50～5重量
部とを均一に混合してなることを特徴とする芳
香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、透明性に優れ且つ光学的歪みのと
くに小さい等の点で光学的特性のとくに優れた
プラスチック成形物の成形材料として供される
芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関する
ものである。

光学的用途に使用する成形物、例えば板状、
シート状の成形物に対しては、透明であること
ともに光学的歪みの小さいものであることが要求
される。特にデジタル信号を利用する光情報
材料として供する場合、例えばデジタルオー

ディオディスク、デジタルビデオディスク、
更には情報の読み取りや書き込みを目的とした
ディスクにおいては、上記の要求が極めて厳格
であり、例えば光学的歪みについては実成形品
に対して複屈折にして 5×10^{-6} 以下であること
が要求される。そこで、通常、上記の形状のも
のを成形するには、簡便な手法として射出成形
法を用いるが、その際光学的歪みを少なくする
方法として溶融樹脂温度を上げて溶融流動性を
良くする方法が採られる。しかしながら、かかる
方法だけでは樹脂の熱劣化に伴う種々のトラ
ブルを生起し充分な解決にはならないものであ
る。

本発明者らは、かかる実状に鑑み、透明性に
優れ且つ光学的歪みのとくに小さいプラスチッ
ク成形物の成形材料として供し得る樹脂組成物
を提供することを目的として鋭意検討した結果、
芳香族ポリカーボネートと特定のステレン系共
重合体とを特定の範囲の割合で混合した芳香族
ポリカーボネート系樹脂組成物によりかかる目

的を達成し得ることを初めて見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、芳香族ポリカーボネート50~95重量%と、不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらの誘導体からなる群から選ばれた一種又は二種以上を共重合成成分とするステレン系樹脂50~5重量%とを均一に混合してなることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物にある。

本発明の樹脂組成物に使用する芳香族ポリカーボネートの合成手法としては、芳香族ジオールとホスゲンとを、アルカリ水溶液—塩化メチレン系で反応させる界面法、塩化メチレン等の有機溶剤及びピリジンをを用いた系で反応させるピリジン法、及び芳香族ジオールとジカーボネート化合物とを溶融減圧下で反応させる溶融法等の手法が挙げられるが、中でも界面法が目的とする樹脂組成物の主成分としての品質の面からみて最も好ましい。その際用いられる芳香族ジオールとしては、例えばビス—(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス—(4'-ヒド

ロキシフェニル)エタン、1,1-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」という。)、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)イソペンタン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)イソヘキサン、4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1,1-ビス—(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス—(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルスルフィドといったビスフェノール類及びハイドロキノ、レゾルシン、O-メチルレゾルシン、O-クミ

ルレゾルシンといった二価のフェノール化合物から選択される一種又は二種以上を挙げることができるが、特に好ましい芳香族ジオールとしてはビスフェノールAが挙げられる。

上述の芳香族ポリカーボネートとの混合に用いられるステレン系樹脂は、ステレン系化合物と不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらの誘導体からなる群から選ばれた一種又は二種以上とを、公知の例えば塊状重合、溶液重合、乳化重合又は懸濁重合といった手法を用い共重させて製造する。この場合、上記の不飽和化合物は、通常は所定の共重組成となるように重合時に共存させるが、かかる手法に限定されるものではなく、グラフト化させるために重合して後に加えても良い。又一旦得られた共重合体に対し、後から共重合成成分を例えばアミド化、イミド化するといった方向の後処理を施すことにより改質しても良い。その際用いられるステレン系化合物としては、ステレンが代表的であるが、その他の α -メチルスチレン、 p -メチ

ルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ハロゲン核置換スチレンといった化合物及びそれらの混合物を挙げることができる。また、不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらの誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド等のモノカルボン酸及びその誘導体、並びに無水マレイン酸、 α -メチル無水マレイン酸、 N -フェニルマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -(p -メチルフェニル)マレイミド等の無水マレイン酸及びその誘導体を挙げることができる。また、かかるステレン系樹脂において、更にこれら不飽和化合物以外にこれらと共重合可能な不飽和化合物、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、酢酸ビニルといった化合物を10重量%未満の範囲で共重合したものであっても良い。

一般に異種の重合体同士の混合にあつては、相溶性が悪いことから均一に微粒子状態で分散させることは困難であり、このことは説明で且

つ光学的に均一な材料を得る上で大きな障害となっている。しかるに、前述の合成手法により得られる芳香族ポリカーボネートと上述の特定のステレン系樹脂とを特定割合で配合すれば、何らの支障もなく、目的とする成形材料として供し得る本発明の樹脂組成物が極めて容易に得られるのである。

上述のステレン系樹脂において、不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらの誘導体の共重合組成は1~30重量%の間が好ましい。すなわち、1重量%未満であると均一分散を図る上で好ましくなく、30重量%を超えると熱安定性を低下させ且つ光学的均質性を保持することが困難となる。また、かかるステレン系樹脂の分子量は、数平均分子量にして30,000から200,000の間のもが好ましい。すなわち、30,000未満であると光学的均質性をもたす効果に乏しく、200,000を超えると芳香族ポリカーボネートとの混合で均一分散を図ることが難しくなり、いずれも好ましくない。

面で好ましくなく、又22000を超えると光学的歪みの小さい成形材料として供される上で支障をきたす。このことは芳香族ビニル系共重合体についても同様であり、この場合は、数平均分子量にして10,000~200,000の間にあることが好ましく、この範囲外にあると機械的性質及び光学的均質性のいずれかにおいて支障を生じる。

上記の芳香族ポリカーボネートとステレン系樹脂とを均一に混合させる方法としては、押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等による公知の熔融混練手法、あるいは塩化メチレン等の共通溶媒に溶解させて溶媒混合させ、後乾燥させる手法等を挙げることができる。

かくして得られる本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を成形するにあたって、亜リン酸エステル類を当該樹脂組成物に対し0.01~2重量%添加することは樹脂の分解による着色、透明性の低下を抑制する上で好ましい。この場合用いられる亜リン酸エステル類としては、

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、上述のステレン系樹脂を5~50重量%の範囲で含むことを必須要件とする。すなわち、5重量%未満であると光学的均質性を保持する上で支障をきたし、又50重量%を超えると機械的性質の低下、とくに靱性の低下が著しくなるため、いずれも好ましくない。

しかして、かかる本発明の樹脂組成物の主要成分として使用される前述の芳香族ポリカーボネートは、平均分子量にして12000~22000のものが好ましい。ここで言う平均分子量とは、ポリマーの0.09/gの塩化メチレン溶液を用い、20℃で測定される η_{sp} から、下記式(1)及び(2)より求められる値である。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + K' \eta_{sp}) \dots\dots\dots (1)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \dots\dots\dots (2)$$

上式中、C:ポリマー濃度 g/l, $[\eta]$:極限粘度,

K' : 0.28, K : 1.23×10^{-5} , α : 0.83,

M: 平均分子量。

すなわち、12000未満であると機械的物性の

トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、デシルジフェニルホスファイト、トリンクロヘキシルホスファイト、ジステアリンペンタエリスリチルジホスファイト等を挙げることができる。これらの亜リン酸エステル類を上記樹脂に添加混合する方法としては、ドライブレンドする方法、押出機でペレット化する際に熔融混合する方法、あるいはその際亜リン酸エステル濃度の高いマスターペレットをつくり、未添加ペレットとドライブレンドする方法等を挙げることができる。

以上詳記したように、本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を成形材料として供した成形物は、機械的特性、なかでも靱性の良好なことに加えて、透明性に優れ且つ極めて穏やかな成形条件でも光学的歪みがとくに小さい、という光学機器用等として従来になく工業的価

値ある顕著な効果を奏し得るものである。

次に、本発明を参考例及び実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお、「部」及び「％」はとくに断わらない限り「重量部」及び「重量％」である。

参考例1：ポリカーボネートオリゴマーの製造例
水酸化ナトリウム水溶液にビスフェノールAを溶解して調製したビスフェノールAナトリウム塩の16.6％水溶液100部、p-ターシャリーブチルフェノール0.23部、塩化メチレン40部及びホスゲン7部からなる混合物を、定量的にラインミキサーへ供給して界面重合を行った。反応混合物を分液し、ポリカーボネートオリゴマーを含む塩化メチレン溶液のみ捕集した。得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液を分析した結果は次の通りであった。

オリゴマー濃度(注1)	24.5重量％
末端クロロホルモート基濃度(注2)	1.3規定
末端フェノール性水酸基濃度(注3)	0.3規定

には塩化メチレンを蒸発させて樹脂を取り出した。

得られた樹脂の平均分子量は14,700であった。この樹脂をポリカーボネートIと略称する。

参考例3：マレイミド含有スチレン系樹脂製造例
ダイラック4332(アーク化学商品名、スチレン-無水マレイン酸共重合体：共重合無水マレイン酸量23%)220部、メチルエチルケトン800部及びトリエチルアミン3部をオートクレーブに仕込み、窒素ガスで内部を置換し、更にアニリンを45部加えて昇温し、130℃、3kg/cm²加圧下で7hr撹拌を行って酸無水物基をN-フェニルイミド基化させた。

その後、オートクレーブの底からメチルエチルケトン溶液を抜き出し、メタノール中におとして析出させ、更にメタノール洗浄を3回繰り返して後乾燥し、白色ポリマーを得た。赤外吸収スペクトルによる分析結果から、酸無水物基は、ほぼ99％以上消滅されていることが分かった。得られたポリマーをスチレン系樹脂-Bと略称

(注1) 蒸発乾燥させて測定した。

(注2) アニリンと反応させて得られるアニリン塩酸塩を0.2規定水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。

(注3) 四塩化チタン、酢酸溶液に溶解させた時の発色を546nmで比色定量した。

この様にして得られたオリゴマー溶液を、ポリカーボネートオリゴマー溶液-Aと略称する。

参考例2：ポリカーボネートの製造例

参考例1のポリカーボネートオリゴマー溶液-A160部及びp-ターシャリーブチルフェノール1.3部からなる混合物に、塩化メチレン130部を加え、撹拌機つき反応器に仕込み550rpmで撹拌した。更に16.6％のビスフェノールAナトリウム塩水溶液80部、25％水酸化ナトリウム水溶液8部及び2％トリエチルアミン水溶液1部からなる水溶液を加えた。約1.5hr界面重合を行い、反応混合物を分液し、ポリカーボネート樹脂を含む塩化メチレン溶液を水、塩酸水溶液、ついで水を用いて洗浄し、最終的

する。

参考例4：マレイミド含有スチレン系樹脂製造例

スチレン75部をオートクレーブに仕込み、窒素ガスで内部を置換した後、80℃に昇温させた。更に、N-フェニルマレイミド25部、メチルエチルケトン50部及びベンゾイルパーオキサイド0.3部からなる混合物を、10hrかけて撹拌しながらオートクレーブに仕込み、重合反応を行い、更に150部のメチルエチルケトンを追加し1hr撹拌しながら降温させた。

その後、オートクレーブの底からメチルエチルケトン溶液を抜き出し、メタノール中におとして析出させ、更にメタノール洗浄を3回繰り返して後乾燥し、白色ポリマーを得た。元素分析結果から、N-フェニルマレイミドは当該ポリマー中に27％含まれることが分かった。得られたポリマーをスチレン系樹脂-Cと略称する。
参考例5：無水マレイン酸含有スチレン系樹脂
ダイラック4232(アーク化学商品名)は、共重合無水マレイン酸の量が85％でG.P.C.による

数平均分子量が120,000のステレンー無水マレイン酸共重合体である。この樹脂をステレン系樹脂-Aと略称する。

参考例6：ステレン単独重合体

HF-55（三菱モンサント化成(株)商品名）は、G.P.C.による数平均分子量が85,000のステレン単独重合体である。この樹脂をステレン系樹脂-Dと略称する。

実施例1～9及び比較例1～4

下記表-1に示す各樹脂に対して2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトを130PPm添加した後、0.1オンスの射出成形機（日本製鋼所製JIS）を用い、表-1に示す成形条件で、厚さ1.2mm、巾1cm、長さ5cmの短ざくを成形した。また、同時に高化式ブローテスターにより280℃、せん断速度 10^5 sec^{-1} におけるみかけの熔融粘度 η_a を熔融流動性の目安とした。また、複屈折については、短ざく状成形品の根元（熔融樹脂の入口方向）から2mmの位置での複屈折（ Δn_s と略記する。）をカールツァイス偏光顕

微鏡により測定した数値で評価した。これらの結果を下記表-1にまとめて示す。

表 - 1

例	樹脂組成物試料			熔融流動性 η_a (poise)	成形温度 (℃)	複屈折 ($\Delta n_s \times 10^4$)
	ポリカーボネート (PC)	ステレン系樹脂	PC/ステレン系樹脂 (重量比)			
実施例1	I	A	70/30	0.8×10^3	250	0.6
" 2	I	A	70/30	同上	260	1.0
" 3	I	A	60/40	0.5×10^3	240	0
" 4	I	A	60/40	同上	250	0.2
" 5	I	B	80/20	0.9×10^3	260	0.7
" 6	I	B	80/20	同上	270	0.8
" 7	I	C	80/20	0.9×10^3	260	0.7
" 8	I	C	80/20	同上	270	0.8
" 9	I	C	70/30	0.7×10^3	250	0.3
比較例1	I	—	100/0	1.5×10^3	290	4.0
" 2	I	—	100/0	同上	320	2.5
" 3	I	D	80/20	成形品白濁		
" 4	I	C	40/60	成形品もろく且つ褐色に着色		

上記表-1の結果から、比較例に示す本発明の範囲外の樹脂組成物を成形する場合は、成形

物の複屈折（ Δn_s ）を下げるには300℃よりも高温の極めて高い成形温度を必要とするのに比べ、実施例に示す本発明の樹脂組成物を成形する場合は、成形物の機械的特性、なかでも韌性の良好なことに加え透明性に優れ且つ成形温度が300℃より約50℃前後も低温の極めて穏やかな成形条件でも成形物の複屈折（ Δn_s ）を格段に低く下げ得ること、即ち光学的歪みを格段に小さくさせ得ることが認められる。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 小 川 恒 郎

第1頁の続き

④Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

// G 11 B 7/24
(C 08 L 69/00
25:08)

Z-8421-5D
8118-4J
7602-4J

⑦発 明 者 坂 井

正 博

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内